

**Mfr. of urethane prepolymer of low residual monomer content - from cpd. contg. terminal isocyanate gps. and formed from aliphatic di:isocyanate and divalent alcohol and/or poly:alkylene glycol**

**Patent Number : JP56159214**

*International patents classification : C08G-018/73*

**• Abstract :**

JP56159214 A Method process comprises reacting cpd. having isocyanate gp. at both terminals and viscosity at 50 deg.C up to 5,000 cps., which is obt. from aliphatic diisocyanate and divalent alcohol and/or polyalkylene glycol with cpd. with 2 active hydrogen atoms. Divalent alcohol is pref. derived from 3-10C branched satd. hydrocarbon. Polyalkylene glycol is pref. polymer or 2-4C alkylene glycol or alkylene oxide. The cpd. with active hydrogen atom is at least one of divalent alcohol, polyester with hydroxyl gp. at terminal, polyalkylene glycol, polyacrylate with 2 hydroxyl gps. in a molecule. The obt. urethane prepolymer has little residual aliphatic diisocyanate monomer.

**• Publication data :**

Patent Family : JP56159214 A 19811208 DW1982-03 4p \* AP:

1980JP-0063405 19800515

JP88037125 B 19880722 DW1988-33

Priority n° : 1980JP-0063405 19800515

Covered countries : 1

Publications count : 2

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (ASAHI) ASAHI CHEM IND CO LTD

**• Accession codes :**

Accession N° : 1982-05018E [03]

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: A05-G01A

Derwent Classes : A25

**• Update codes :**

Basic update code : 1982-03

Equiv. update code : 1988-33

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開  
⑯ 公開特許公報 (A) 昭56-159214

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 18/73

識別記号 厅内整理番号  
7016-4 J

⑯ 公開 昭和56年(1981)12月8日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全4頁)

⑯ ウレタンプレポリマーの製造方法

⑯ 特 願 昭55-63405

⑯ 出 願 昭55(1980)5月15日

⑯ 発明者 竹田博

川崎市川崎区夜光1丁目3番1  
号旭化成工業株式会社内

⑯ 発明者 早川清

川崎市川崎区夜光1丁目3番1  
号旭化成工業株式会社内

⑯ 出願人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜1丁目2番6  
号

明細書

1. 発明の名称

ウレタンプレポリマーの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 脂肪族シイソシアネートと2価のアルコールおよび/またはポリアルキレンクリコールより得られる両末端にイソシアネート基を有し、かつ、50℃の粘度が5,000 cps 以下の反応物と/分子中に2個の活性水素を含有する化合物とを反応させることを特徴とするウレタンプレポリマーの製造方法

2. 両末端にイソシアネート基を有し、かつ、50℃の粘度が5,000 cps 以下の反応物として、残存脂肪族シイソシアネートモノマーが0.2重量%以下の化合物を使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のウレタンプレポリマーの製造方法

3. 2価のアルコールが、炭素数3~10で、かつ、分枝を有する飽和炭化水素である特許請求の範囲第1項記載のウレタンプレポリマーの製

造方法

4. ポリアルキレンクリコールが、炭素数2~4のアルキレンクリコールまたはアルキレンオキサイドの単独または2種以上の混合物を重合して得られる分子量200~4,000の重合体または共重合体である特許請求の範囲第1項記載のウレタンプレポリマーの製造方法

5. ノ分子中に2個の活性水素を含有する化合物が、2価のアルコール、末端水酸基ポリエステル、ポリアルキレンクリコール、ノ分子中に2個の水酸基を含有するポリアクリレートより選ばれた単独または2種以上の混合物である特許請求の範囲第1項記載のウレタンプレポリマーの製造方法

3. 発明の詳細な説明

本願発明は、両末端にイソシアネート基を有し、かつ、50℃における粘度が5,000 cps 以下の反応物を原料とするウレタンプレポリマーの製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、残存脂肪族シイソシアネートモノマーが少なく、かつ、

50℃における粘度が5,000 cps 以下の原料とするウレタンプレポリマーの製造方法に関するものである。

ウレタン樹脂はその性能がすぐれていることより多方面に使用されている。とりわけ、シイソシアネートと活性水素含有化合物を反応させて得られたウレタンプレポリマーを硬化剤により硬化して樹脂とする方法は硬化が速い、製品の品質が安定している。作業上の取扱いが容易であること等の利点があり、フォーム製品、成形品、塗料、接着剤、シーリング材を始めとして多様な用途に利用されている。また、それぞれの用途に適したウレタンプレポリマーが知られ、実用に供されている。

これらプレポリマーの製造に際しては、一般に溶媒の存在下または非存在下にシイソシアネートモノマーと2個の活性水素含有化合物を仕込み、常温または加温して反応させ所望するプレポリマーを得る。これらの方により得られたウレタンプレポリマー中には未反応のイソシアネートモノ

ー 3 ー

必要であり、効率よく行うには、大がかりな設備が必要であり、実用的でない。

このような欠点を改良し、残存シイソシアネートモノマーの少ない、容易に取扱える脂肪族シイソシアネートを原料とするウレタンプレポリマーを製造するために銳意研究を行つた結果、本願発明に至つた。

即ち、本願発明は、脂肪族シイソシアネートと2価のアルコールおよび/またはポリアルキレングリコールより得られる両末端にイソシアネート基を有し、かつ、50℃の粘度が5,000 cps 以下の反応物と/分子中に2個の活性水素を含有する化合物とを反応させてるウレタンプレポリマーの製造方法である。

本発明に用いられる両末端にイソシアネート基を有し、かつ50℃の粘度が5,000 cps 以下の反応物(以下単に反応物という)とは、脂肪族シイソシアネート、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等と2価のアルコール、例えば1-2プロパンジオー

マーが数多残存し、時としてその刺激性が作業上大きなさまたげとなる場合があつた。

シイソシアネート(以下、HMDIという)をイソシアネート成分とするウレタンプレポリマーは、耐候性、柔軟性、接着性等にすぐれた特性があり、塗料、成形品、フォーム、接着剤、床材、シーリング材、その他の用途において使用が望まれている。しかし、HMDIはモノマーの蒸気圧が高く、また、刺激性が強いことからプレポリマーの製造時および、プレポリマーの使用時にはこれらの刺激をさけるため、作業を密封系または作業者とプレポリマーを隔離した状態にして行う等、作業の困難性が高いため、用途上の制限もあつた。

この欠点を改良するためには、プレポリマー中の残存HMDIモノマーを除去することが考えられ、減圧蒸留や溶剤による抽出方法が知られているが、減圧蒸留法は高粘度のプレポリマーから、残存HMDIモノマーを効率よく除去することは難しい。溶剤抽出法は、多様なプレポリマーを作成するに当つて、各々に適する抽出溶剤の選択が

ー 4 ー

ル、1-2ブタンジオール、1-3ブタンジオール、2-3ブタンジオール、1-2ヘプタンジオール、オオベンチルグリコール、1-2ヘキサンジオール等の炭素数3~10の分岐を有する飽和炭化水素及び/またはポリアルキレングリコール、即ち、炭素数2~4のアルキレングリコールまたはアルキレンオキサイドの単独または2種以上の混合物を重合して得られる重合体または共重合体、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、プロピレンオキサイド共重合体等の分子量200~4,000のものとをシイソシアネート過剰(NCO/DH当量比1以上)に配合し、さらに、イソシアネート基に不活性な溶媒、例えばトルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル等を加えるかまたは加えずして常温または加温により反応させ、両末端イソシアネート基を有する生成物をえ、その後該生成物を例えば減圧蒸留等により、余剰のシイソシアネート及び溶媒を回収した50℃における粘度が5,000 cps 以下(好ましくは3,000 cps 以下)

ー 5 ー

反応物中に含まれるシイソシアネートモノマーが0.2重量%以下の反応物である。50℃における粘度が5,000 cps以上のものは、残存シイソシアネートモノマーが十分に除去されておらず前記のトラブルの原因となる。また、残存シイソシアネートモノマーの量が0.2重量%以上のものは、プレポリマーとしたときの高蒸気圧性に起因する毒性、刺激性等の原因となる。更に、ポリアルキレングリコールの分子量2,000~4,000以外のものは、反応物の粘度が50℃において5,000 cpsを越えたり、固体になつたりしてモノマーの除去がさまたげられる。

本願発明に用いられるノ分子中に2個の活性水素を含有する化合物とは、分子内に水酸基、アミノ基、メルカブト基、カルボキシル基等、イソシアネートと反応する基を2個含有している化合物であり、従来より、シイソシアネートと反応させてウレタンプレポリマーを製造するのに使用される化合物として広く公知のものであり特に制限はないが、特に好ましいものとしては、ノ分子中に

-フー-

2個の水酸基を含有している化合物、例えば、2価のアルコール、ポリアルキレングリコール、末端水酸基ポリエステル、2個の水酸基を含有するポリアクリレート等に代表される。

本発明における反応物とノ分子中に2個の活性水素を含有する化合物との反応は、生成するウレタンプレポリマーの要求特性により、その種類を選択し、配合比を決定すればよく、特に制限はない。例えば末端イソシアネート型ウレタンプレポリマーを得るにはイソシアネート基を過剰に配合する必要があるし、他方、末端水酸基型ウレタンプレポリマーを得るためには、イソシアネート基を水酸基より少なく配合して反応させなければならない。このように得るべきウレタンプレポリマーの希望特性により、配合は任意に変化させればよく、制限はない。反応に使用する化合物の種類の選択も同様に、生成するウレタンプレポリマーの希望特性から選択すればよく、制限はない。これらの反応は通常のウレタンプレポリマーの製造と同様に、反応基材を溶媒の存在下または非存在

-フー-

下で、必要に応じ、ウレタン反応触媒を用い、常温または加温して反応させる。

以下実施例により詳細に説明する。

実施例1~5

表-1に示すとおり、2価のアルコールとポリアルキレングリコールをHMDIと配合し、160℃、60分攪拌しながら反応させた後、薄膜蒸発缶にて残存HMDIの除去操作を行つた。得られたものはいづれも液状で、残存HMDIの刺激のない良好なものであつた。その結果を表-1に示す。

表-1

実施例	1	2	3	4	5
HMDI		2.2			
1・3-ブタンジオール	2.4				
2・3-ブタンジオール		2.4			
メオベンチルグリコール			2.8		
ポリエチレングリコール(分子量) 6,000				16.0	
ポリブレンジリコール(分子量) 1,000					26.7
NCO含有量(%)	19.0	18.0	18.0	10.5	7.0
粘度(cps/50℃)	2,300	4,000	2,700	1,400	2,000
残存HMDIモノマー(%)	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2

-9-

-99-

## 実施例6

実施例1で得た反応物100重量部とアジピン酸とエチレングリコールより得られた水酸基含有量8%のポリエステル200重量部を酢酸エチル100重量部に加え攪拌しながら0.01%で12時間反応させた。得られたウレタンプレポリマーは両末端に水酸基を含有するものであり、みかけの粘度は3,200 cps/25℃であつた。また、残存HMDIモノマーは検出されず、刺激臭もなかつた。

## 比較例1

実施例6で使用したポリエステル200重量部、HMDI 80重量部、1・3-ブタンジオール21.4重量部、酢酸エチル100重量部とを混合して、実施例6と同様に反応させた。得られたウレタンプレポリマーは粘度2,700 cps/25℃であつたが、残存HMDIモノマーが1.7%存在し、著しい刺激臭があつた。

## 実施例7

実施例2で得た反応物100重量部にポリエチ

-10-

レングリコール(分子量400)65重量部をくわえ、100℃、6時間反応させた。得られたウレタンプレポリマーは、粘度7,000cpsの末端イソシアネット型のプレポリマーであつた。残存HMDIモノマーは0.1%以下であつた。

## 実施例8

実施例3で得た反応物100重量部に、ステレン50重量部、メタアクリル酸メチル5部、エピテルアクリレート35部、2ヒドロキシエチルメタアクリレート2部をトルエン100部中に添加し、更にアゾビスイソブチルニトリルを1%添加して窒素気流下、100℃で12時間反応させて得られた粘度1,800cps/25℃のポリアクリレート50重量部(溶液として)をくわえ、80℃、6時間反応させ、ウレタンプレポリマーを得た。得られたウレタンプレポリマーは粘度4,000cps/25℃であり、残存HMDIモノマーは0.1%以下であつた。

## 実施例9

実施例4で得た反応物100重量部にポリエチ

レングリコール(分子量1,600)400重量部をくわえ、更に触媒としてシブチル錫ジラウレート0.005部をくわえ、80℃で1時間反応させた。得られたウレタンプレポリマーは末端水酸基で、粘度が8,000cps/25℃であつた。また残存HMDIモノマーは0.1%以下であつた。

## 実施例10

実施例5で得た反応物100重量部にポリエチテレンレングリコール(分子量1,200)280重量部をくわえ、100℃、6時間反応させた。得られたウレタンプレポリマーは、末端水酸基で粘度7,000cps/25℃であつた。また、残存HMDIモノマーは0.1%以下であつた。

特許出願人 旭化成工業株式会社